L'essentiel du cours en CHIMIE

Lycée Gustave EIFFEL – Spé PT

Table des matières

Transformation de la matière

1. Transformation chimique
2. Cinétique chimique

Architecture de la matière

1. Atomes et molécules
2. Cristallographie

Réactions chimiques en solution aqueuse

1. Réactions d'oxydo-réduction
2. Réactions acido-basiques
3. Réactions de dissolution ou de précipitation
4. Diagrammes potentiel-pH

Thermochimie

1. Transferts thermiques en chimie
2. Équilibres chimiques

Électrochimie

1. Cinétique de l'oxydoréduction
2. Énergie électrique et énergie chimique

Transformation de la matière

1 Transformation chimique

L'essentiel du cours

☐ Transformations de la matière

On distingue trois types de transformations de la matière :

- **transformation physique** : changement d'état physique sans modification des espèces chimiques ; *exemples* : fusion de la glace, vaporisation de l'eau ;
- **transformation chimique** : modification des espèces chimiques (rupture de liaisons entre des atomes, création d'autres liaisons) ;
  exemples : combustion du gaz naturel ;
- **transformation nucléaire** : modification du noyau des atomes ;
  exemples : radioactivité α ou β, fusion, fission.

☐ Système physico-chimique

On distingue deux types de systèmes physico-chimiques :

- **corps pur** : système constitué d'une seule espèce chimique.

  Un corps pur est **simple** si l'espèce chimique est constituée d'un seul élément (*exemple* : fer Fe), **composé** si l'espèce chimique est constituée de plusieurs éléments chimiques (*exemples* : eau distillée H_2O).
- **mélange** : système constitué de plusieurs espèces chimiques.

  Exemples : l'air (essentiellement N_2 et O_2), l'eau minérale ou salée.

La composition d'un mélange peut être caractérisée par différentes données :

♡ $c_i = \dfrac{n_i}{V}$ **concentration molaire** de l'espèce i ($mol.L^{-1}$) dans le cas d'un mélange en solution
n_i quantité de matière de l'espèce i dans le mélange et V volume du mélange

♡ $x_i = \dfrac{n_i}{n_{tot}}$ **fraction molaire** de l'espèce i (sans dimension)
n_{tot} quantité de matière totale dans le mélange

♡ $P_i = \dfrac{n_i}{n_{tot\ gaz}} P$ **pression partielle** de l'espèce i (bar ou pascal)
$n_{tot\ gaz}$ quantité de matière totale de gaz dans le mélange et P pression du mélange

- À chaque espèce dans un mélange est associé une **activité** a_i sans dimension telle que

♡ $a_i = c_i/c^\circ$ pour un soluté (espèce en solution) avec $c^\circ = 1\ mol.L^{-1}$ la concentration standard

♡ $a_i = P_i/P^\circ$ pour un gaz avec $P^\circ = 1$ bar la pression standard

NB : ces deux expressions ne sont plus valables si l'espèce est trop concentrée dans le mélange.

♡ $a_i = 1$ pour un solide seul (exemple : un précipité), un liquide seul ou un solvant (l'eau en solution aqueuse)

☐ Quotient de réaction – Constante d'équilibre thermodynamique

Une transformation chimique est modélisée par une (ou plusieurs) réaction chimique caractérisée par une équation-bilan reliant les différentes espèces chimiques, du type



$$\nu_1\, A_1 + \nu_2\, A_2 \ = \ \nu_3\, A_3$$

- ν_i sont les **coefficients stœchiométriques** (sans dimension, écrits sous forme d'entiers ou de fractions),
- A_1 et A_2 sont les **réactifs** (à gauche), A_3 est un **produit** (à droite).

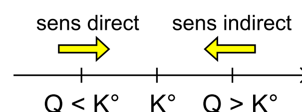
NB : une équation chimique doit être équilibrée en éléments chimiques et en charge électrique.

♡ $Q = \dfrac{\prod_{\text{produits}} a_j^{\nu_j}}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{\nu_i}}$ **quotient de réaction** à une date t $[Q] = 1$

À une réaction chimique est associée une **constante d'équilibre thermodynamique** $K°$ telle que



- $Q < K°$ ⇔ réaction dans le sens direct (= de la gauche vers la droite)
- $Q > K°$ ⇔ réaction dans le sens indirect (= de la droite vers la gauche)



NB : ce critère d'évolution est lié au second principe de la thermodynamique (voir cours de thermochimie de 2e année)

Le système arrête d'évoluer

- soit si l'un des réactifs ou des produits a complètement disparu : il y a **rupture d'équilibre** ($Q \neq K°$) ;
- soit jusqu'à atteindre un **équilibre chimique** et dans ce cas



$$K° = Q_{\text{éq}} = \frac{\prod_{\text{produits}} (a_j)_{\text{éq}}^{\nu_j}}{\prod_{\text{réactifs}} (a_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}}$$

loi d'action de masse = loi de Guldberg et Waage

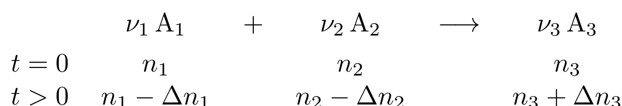
Propriétés : $[K°] = 1$; $K°(T)$ dépend de la température.



Une réaction chimique est totale (= quantitative) si $K° \gg 1$

☐ Avancement d'une réaction

On indique dans un tableau les quantités de matière des espèces à $t = 0$ et à $t > 0$:



	$\nu_1\, A_1$	+	$\nu_2\, A_2$	$\longrightarrow$	$\nu_3\, A_3$
$t = 0$	n_1		n_2		n_3
$t > 0$	$n_1 - \Delta n_1$		$n_2 - \Delta n_2$		$n_3 + \Delta n_3$

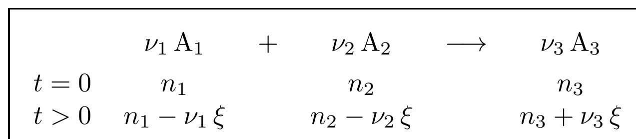


Les quantités de réactifs qui réagissent et de produits qui apparaissent sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques :

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \xi \text{ avancement de la réaction à la date } t \quad [\,\xi\,] = \text{mol}$$

NB : ξ est une grandeur **algébrique** : $\xi > 0$ si évolution dans le sens direct, $\xi < 0$ si évolution dans le sens indirect.

On en déduit le **tableau d'avancement** en fonction de la seule variable ξ (c'est tout son intérêt) :



	$\nu_1\, A_1$	+	$\nu_2\, A_2$	$\longrightarrow$	$\nu_3\, A_3$
$t = 0$	n_1		n_2		n_3
$t > 0$	$n_1 - \nu_1\, \xi$		$n_2 - \nu_2\, \xi$		$n_3 + \nu_3\, \xi$

NB : lorsque le volume du système chimique est constant (cas d'une réaction en solution quand on néglige la dilution ou d'une réaction en phase gazeuse dans une enceinte de volume fixe), on peut utiliser l'**avancement volumique** $\xi_v = \xi/V$ et remplir le tableau d'avancement directement avec des concentrations.

Rappel : si l'une des espèces qui intervient est le solvant, on écrit « excès » dans le tableau d'avancement.



$$\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{max}}$$

taux d'avancement d'une réaction
ξ_f avancement final, ξ_{max} avancement maximal = avancement si la réaction était totale



$$\alpha = \frac{\text{quantité de réactif ayant réagi}}{\text{quantité initiale de réactif}}$$

coefficient de dissociation d'un réactif
(pour une réaction totale, $\alpha = 1$ pour un réactif limitant)

Méthode : comment déterminer quel est le réactif limitant lors d'une réaction chimique totale ?

① à partir de l'équation de réaction, faire un tableau d'avancement à une date t quelconque ;
② calculer les avancements de réaction en supposant chacun des réactifs tour à tour limitant ;
③ le réactif limitant est celui pour lequel l'avancement est le plus petit.

2 Cinétique chimique

L'essentiel du cours

☐ Vitesses de disparition, de formation et de réaction

Soit $\nu_A \mathrm{A} \longrightarrow \nu_B \mathrm{B}$ l'équation-bilan d'une réaction chimique.

- La **vitesse de disparition du réactif** A de quantité de matière $n_A(t)$ est $\boxed{v_d(A) = -\dfrac{dn_A}{dt}}$
- La **vitesse de formation du produit** B de quantité de matière $n_B(t)$ est $\boxed{v_f(B) = +\dfrac{dn_B}{dt}}$

Si le milieu réactionnel a un volume V constant, on peut aussi poser

$$\boxed{v_d(A) = -\frac{d[A]}{dt}} \quad \text{et} \quad \boxed{v_f(B) = +\frac{d[B]}{dt}}$$

NB : dans ce cas, les vitesses changent de dimension...

Dans le cas d'une réaction en phase gazeuse, $[A] = \dfrac{n_A(t)}{V} = \dfrac{P_A(t)}{RT}$ en supposant que les gaz sont parfaits.

- La **vitesse de réaction** est définie par

♡ $v = -\dfrac{1}{\nu_A}\dfrac{dn_A}{dt} = +\dfrac{1}{\nu_B}\dfrac{dn_B}{dt}$ (cas général) ou $v = -\dfrac{1}{\nu_A}\dfrac{d[A]}{dt} = +\dfrac{1}{\nu_B}\dfrac{d[B]}{dt}$ à volume constant

NB : dans le 1er cas, $[v] =$ mol.s^{-1} ; dans le 2e cas, $[v] =$ mol.L^{-1}.s^{-1} (on parle alors de vitesse ***volumique*** de réaction).

Propriétés :

- la vitesse de réaction est indépendante du réactif A ou du produit B considéré (c'est tout son intérêt),
- $v_d(A) = \nu_A \times v$ et $v_f(B) = +\nu_B \times v$

♡ La vitesse de réaction peut être augmentée en jouant sur trois facteurs cinétiques :

- la température (davantage d'agitation donc de chocs) ;
- la concentration (ou la pression) des réactifs (davantage de chocs) ;
- grâce à l'emploi d'un catalyseur (espèce chimique qui accélère la réaction sans subir de modification chimique au cours de la réaction).

NB : si l'un des réactifs est un solide, la vitesse augmente aussi avec la surface de contact entre le solide et les autres espèces.

☐ Loi de vitesse – Ordres de réaction

Soit $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \longrightarrow \nu_1' B_1 + \nu_2' B_2 + \cdots$ l'équation-bilan d'une réaction chimique.

- Une réaction chimique est dite **avec ordre** si la vitesse de réaction peut s'écrire selon la **loi de vitesse**

$$\boxed{v = k\,[A_1]^{\alpha_1}\,[A_2]^{\alpha_2}\dots}$$

  - k est la **constante de vitesse**, $k = k(T)$ est fonction de la température ;
  - α_i est **l'ordre partiel** (sans dimension) associé au réactif A_i.

La réaction a un **ordre global** $\alpha = \sum_i \alpha_i$.

⚠ L'unité de k n'est pas unique, elle dépend des valeurs des ordres α_i.

- **Temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ = durée au bout de laquelle la moitié des réactifs ont été consommés.

- **Loi d'Arrhénius :**

♡ $\dfrac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{dT}} = \dfrac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{RT}^2}$

- $\mathrm{E_a}$ **énergie d'activation** = barrière énergétique à franchir pour que la réaction ait lieu,
- R constante des gaz parfaits = $8,31\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

NB : par analyse dimensionnelle, $[\mathrm{E_a}] =\ \mathrm{J.mol^{-1}}$.

Intérêt : permet de calculer par intégration $k(\mathrm{T})$ connaissant $k(\mathrm{T_0})$ à une température $\mathrm{T_0}$ donnée.

☐ Cas particuliers d'ordres de réaction

Soit A → B l'équation-bilan d'une réaction chimique à volume constant et à température constante (donc k constant).

- **Réaction d'ordre** 0

$$v = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k\ [\mathrm{A}]^0 = k \ \Leftrightarrow\ [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$$

La concentration des réactifs diminue de manière linéaire.

- **Réaction d'ordre** 1

$$v = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k\ [\mathrm{A}]^1 \ \Leftrightarrow\ \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} + k[\mathrm{A}] = 0 \ \Leftrightarrow\ [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0\ \mathrm{e}^{-kt}$$

La concentration des réactifs diminue de manière exponentielle.

Le temps de demi-réaction vérifie $[\mathrm{A}]_0/2 = [\mathrm{A}]_0\ \mathrm{e}^{-kt_{1/2}} \ \Leftrightarrow\ \boxed{t_{1/2} = \ln 2/k}$ (à savoir retrouver)

Propriété caractéristique de l'ordre 1 :

♡ Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif.

- **Réaction d'ordre** 2

$$v = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k\ [\mathrm{A}]^2 \ \Leftrightarrow\ -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^2} = k\,\mathrm{d}t \ \Leftrightarrow\ \frac{1}{[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} + kt$$

1 Atomes et molécules

L'essentiel du cours

☐ Noyau d'un atome

Notation symbolique du noyau d'un élément chimique X

♡ $^{A}_{Z}X$
- Z = **numéro atomique** = nombre de protons (charge $+e$)
- A = **nombre de masse** = nombre de protons et de neutrons (= nucléons)

Des **isotopes** sont des atomes dont les noyaux ont même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent.

Exemple : $^{12}_{6}C$ (6 protons et 6 neutrons) et $^{14}_{6}C$ (6 protons et 8 neutrons) isotopes du carbone.

Propriété : un élément $^{A}_{Z}X$ a approximativement pour masse molaire A g.mol^{-1}.

☐ Configuration électronique d'un atome

Un électron dans un atome est caractérisé par la donnée de quatre entiers, appelés **nombres quantiques** :

- n nombre quantique principal, $n = 1, 2, 3 \dots$ indique le numéro de la couche,
- l nombre quantique secondaire, $0 \leqslant l \leqslant n-1$ indique le numéro de la sous-couche,
- m_ℓ nombre quantique magnétique, $-\ell \leqslant m_\ell \leqslant +\ell$,
- m_s nombre quantique de spin, $m_s = -1/2$ ou $m_s = +1/2$

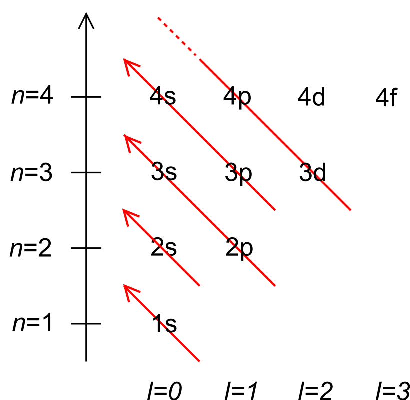
À chaque valeur de $\ell = 0, 1, 2, 3$ on associe une lettre s, p, d, f

♡

sous-couche	ns $(\ell = 0)$	np $(\ell = 1)$	nd $(\ell = 2)$	nf $(\ell = 3)$
capacité en électrons	2	6	10	14

♡ **Principe d'exclusion de Pauli** : dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques.

♡ **Règle de Klechkowski** : dans un atome, les électrons remplissent les sous-couches par ordre croissant de niveau d'énergie, en suivant la règle graphique suivante :



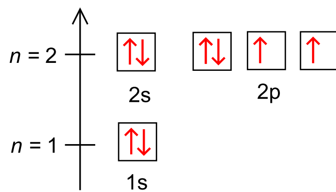
Ordre de remplissage : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s…

⚠ Il existe de nombreuses exceptions à la règle de Klechkowski !

Exemple : configuration électronique de l'oxygène Z = 8 dans son état fondamental (= non ionisé) $1s^2\,2s^2\,2p^4$ (en exposant : nombre d'électrons de la sous-couche).

♡ **Règle de Hund** : les électrons remplissent une sous-couche donnée avec le maximum de nombres quantiques de spin identiques.

Exemple : pour l'oxygène



Une case = une valeur de m_ℓ (1 case pour $\ell = 0$, 3 cases pour $\ell = 1$, 5 cases pour $\ell = 2$, 7 cases pour $\ell = 3$).

Une flèche = un électron, le sens de la flèche indique la valeur de m_s ($\pm 1/2$).

- Un électron seul dans une case est appelé **électron célibataire**, deux électrons dans une case forment un **doublet**.

 Les **électrons de valence** sont les électrons sur les sous-couches à n maximal et les électrons sur les sous-couches $(n-1)$ ***lorsqu'elles sont partiellement remplies***. Les autres électrons sont appelés **électrons de cœur**.

NB : les propriétés chimiques d'un élément sont liées à ses électrons de valence = ceux situés le plus à l'extérieur de l'atome.

Exemple de l'oxygène : 6 électrons de valence et 2 électrons de cœur.

 **Schéma de Lewis d'un élément** = représentation graphique de ses électrons de valence : 1 électron célibataire = 1 point, 1 doublet = 1 trait.

Exemple de l'oxygène : |O̅•

☐ Classification périodique des éléments

Les éléments sont classés par numéro atomique Z croissant de gauche à droite et de haut en bas.

- les éléments d'une même ligne ont le même nombre quantique principal maximal n,
- les éléments d'une même colonne ont la même structure électronique externe.

 Les éléments d'une même colonne ont les mêmes propriétés chimiques.

Exemples de famille d'éléments :

- 1re colonne = **alcalins** (H, Li, Na, K...)
- 2e colonne = **alcalino-terreux** (Be, Mg, Ca...)
- 17e colonne = **halogènes** (O, S...)
- 18e colonne = **gaz rares** (He, Ne, Ar, K_r...)

Méthode : comment déterminer la position d'un élément dans la classification connaissant Z ?

① déterminer la configuration électronique de l'élément (dans son état fondamental) ;

② la valeur maximale de n donne le numéro de la ligne ;

③ pour obtenir le numéro de la colonne, compter le nombre d'électrons des sous-couches à partir du remplissage de la sous-couche à n maximal **et ajouter** 10 **si la dernière sous-couche remplie est en** n**p** (même si une sous-couche nd n'est pas remplie), **pour tenir compte du bloc d de la classification**.

Application : l'oxygène ($1s^2\,2s^2\,2p^4$) est en 2e ligne et en 2+10+4=16e colonne.

 **Règle de l'octet (ou du duet)** : un atome tend à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche qui le suit ou qui le précède dans la classification périodique.

Propriété : l'**électronégativité** (tendance à gagner des électrons) d'un atome augmente de la gauche vers la droite sur une même ligne dans la classification ; l'électronégativité augmente de bas en haut dans la classification.

 L'électronégativité des gaz rares est nulle (gaz monoatomiques).

☐ Ions et molécules

Pour respecter la règle de l'octet (ou du duet), un atome peut :

- perdre ou gagner des électrons = formation d'un **ion**,
- mettre en commun des électrons célibataires avec d'autres atomes = échange de liaisons de covalence pour former une **molécule**.

Exemples :

- l'atome de fluor F ($1s^2\,2s^2\,2p^5$) forme l'ion fluorure F^- (gain d'un électron) de même structure électronique que le néon Ne ($1s^2\,2s^2\,2p^6$).
- la molécule d'eau H–O–H (règle du duet pour H et de l'octet pour O).

2 Cristallographie

L'essentiel du cours

☐ Notion de solide cristallin

À l'état solide, la matière peut se présenter sous deux formes différentes à l'échelle atomique :

- dans un **solide amorphe**, les constituants de la matière ne présentent aucune régularité dans l'espace (arrangement aléatoire). *Exemple* : le verre ;
- dans un **solide cristallin**, les constituants de la matière sont arrangés de manière régulière et forment une structure périodique tridimensionnelle. *Exemple* : la plupart des minéraux.

Modélisation :

- **modèle du cristal parfait** : on suppose que l'arrangement est parfaitement périodique et qu'il se répète à l'infini dans l'espace.

NB : dans la réalité, tout cristal possède des défauts ou des impuretés qui font qu'il n'est pas rigoureusement périodique.

- **modèle des sphères dures** : un atome ou un ion est modélisé par une sphère indéformable de rayon R.

Types de solides cristallins :

- **cristal ionique** : constitué d'ions. *Exemple* : chlorure de sodium NaCl (cations Na^+ et anions Cl^-).
- **cristal métallique** : constitué d'atomes métalliques. *Exemples* : fer, argent, aluminium…
- **cristal covalent** : constitué d'atomes (non métalliques) liés par des liaisons de covalence. *Exemples* : diamant, graphite (atomes de carbone).
- **cristal moléculaire** : constitué de molécules, présence possible de liaisons hydrogène. *Exemple* : glace $H_2O_{(s)}$.

☐ Définitions générales

- Une **maille** est le motif volumique du cristal qui, à l'échelle atomique, se répète périodiquement dans l'espace.

  Lorsque la maille est en forme de cube, on note a l'arête du cube, appelé **paramètre de maille**.

♡ Dans un cristal ionique, une maille doit être électriquement neutre.

- La **population** N d'une espèce est le nombre d'espèces présentes *en propre dans la maille*, c'est-à-dire en tenant compte du fait que des espèces peuvent être partagées par plusieurs mailles adjacentes. Dans ce cas, on ne compte que la proportion qui est dans la maille considérée.
- La **coordinence** d'une espèce est le nombre de plus proches voisins de cette espèce dans le cristal.

⚠ Dans un cristal ionique, on distingue la coordinence d'un anion = nombre de plus proches cations voisins et la coordinence d'un cation = nombre de plus proches anions voisins.

- La **compacité** $\mathcal{C}$ d'un cristal est égale au volume des espèces en propre dans la maille divisé par le volume de la maille (= pourcentage d'espace occupé dans le cristal).

  Rappel : un atome ou un ion, modélisé par une sphère de rayon R, a pour volume $(4/3)\pi R^3$.
- Un **site interstitiel** est une position dans le cristal vide de matière, où peut venir se loger un autre atome ou un autre ion.
  - **site tétraédrique T** : centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes ou ions du cristal ;
  - **site octaédrique O** : centre d'un octaèdre formé par huit atomes ou ions du cristal.

NB : dans un alliage par insertion, des atomes étrangers occupent des sites interstitiels dans un réseau hôte métallique (cas de l'acier où des atomes de carbone s'insèrent dans un cristal de fer).

- L'**habitabilité** d'un site interstitiel est le rayon maximal d'un atome ou d'un ion qui peut occuper le site sans qu'il y a déformation du réseau hôte.

Méthode : comment calculer la masse volumique d'un cristal ?

① déterminer la population de chaque type d'espèce (atome, ion ou molécule) dans une maille ;

② multiplier la population de chaque type d'espèce par la masse de cette espèce, de manière à obtenir la masse des espèces dans une maille ;

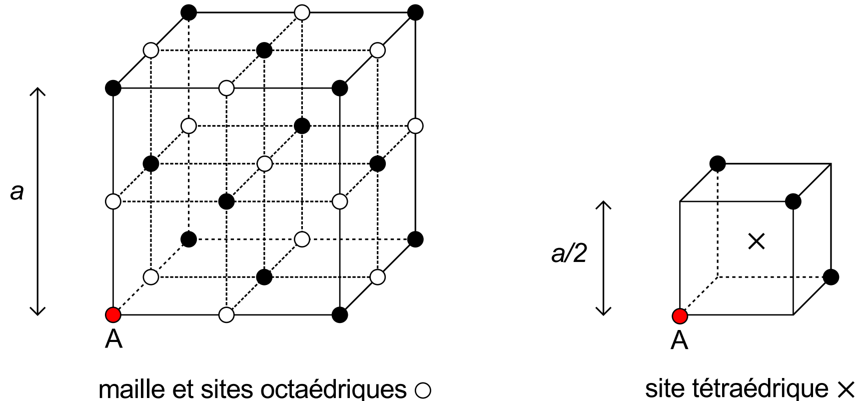
💡 La masse m d'une espèce est égale à la masse molaire M de l'espèce divisée par la constante d'AVOGADRO : $m = \mathrm{M}/\mathcal{N}_\mathrm{A}$

③ diviser la masse des espèces dans la maille par le volume de la maille (a^3 pour une maille cubique).

⚠ Ne pas confondre le volume de la maille et le volume occupé par les espèces dans la maille.

☐ Structure cubique à faces centrées (cfc)

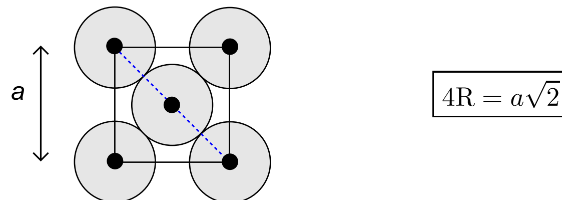
Cas d'un cristal formé d'atomes identiques de rayon R :



♡ Les atomes occupent les sommets d'un cube et les centres des faces du cube.

⚠ Les points noirs ● représentent les *centres des sphères* et non les sphères elles-mêmes.

Condition de contact sur une face :



$$\boxed{4\mathrm{R} = a\sqrt{2}}$$

⚠ Dans un cristal ionique, il ne peut y avoir contact entre deux anions ou entre deux cations (charges de même signe donc qui se repoussent) : le contact a en principe lieu entre un anion et un cation.

- La population en atomes est $\mathrm{N} = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$
  (8 sommets partagés par 8 mailles et 6 centres partagés par 2 mailles)
- La coordinence est de 12 (à savoir expliquer)
- La compacité est $\mathcal{C} = \dfrac{\mathrm{N} \times (4/3)\pi \mathrm{R}^3}{a^3}$ soit en utilisant la condition de contact $\boxed{\mathcal{C} = 74\,\%}$

NB : cette valeur de compacité (maximale) est également atteinte dans la structure hexagonale compacte.

♡
- Les sites tétraédriques sont situés aux centres des huit petits cubes d'arête $a/2$;
- Les sites octaédriques sont situés aux milieux des arêtes du cube et au centre du cube.

- L'habitabilité d'un site tétraédrique est $\left(\sqrt{2} - 1\right)\mathrm{R}$, l'habitabilité d'un site octaédrique est $\left(\sqrt{3/2} - 1\right)\mathrm{R}$ (à savoir retrouver)

NB : les sites octaédriques ont donc une habitabilité plus grande que les sites tétraédriques.

☐ Autres structures cristallines (liste incomplète)

- **cubique centrée (cc)** : les atomes occupent les sommets d'un cube et le centre du cube. *Exemple* : le fer à température ambiante.
- **hexagonal compact (hc)** : les atomes forment des hexagones dans des plans. *Exemple* : le graphite.

Un solide cristallin constitué d'une espèce chimique donnée peut posséder différentes structures cristallines appelées alors **variétés allotropiques**. *Exemples* : le fer, la glace.

1 Réactions d'oxydo-réduction

L'essentiel du cours

☐ Oxydants et réducteurs

♡ Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction chimique au cours de laquelle deux espèces échangent des électrons.

Toute espèce qui intervient dans une réaction d'oxydo-réduction fait partie d'un **couple redox**.

- L'espèce du couple qui perd des électrons subit une **oxydation** et devient l'**oxydant** ;
- l'espèce du couple qui gagne des électrons subit une **réduction** et devient le **réducteur**.

Notation symbolique d'une **demi-équation redox** pour un couple redox :



♡ $\text{oxydant} + n\,e^- \underset{\text{oxydation}}{\overset{\text{réduction}}{\rightleftarrows}} \text{réducteur}$ $\qquad n$ = nombre d'électrons échangés ($n \in \mathbb{N}$)

NB : vocabulaire logique : un oxydant *fait subir une oxydation* donc gagne des électrons.

⚠ Une réaction d'oxydo-réduction fait intervenir deux couples redox donc deux demi-équations redox.

Méthode : comment déterminer la demi-équation redox pour un couple redox donné ?

① équilibrer les éléments chimiques autres que O et H ;

② équilibrer les O avec H_2O (réaction en solution aqueuse !) ;

③ équilibrer les H avec des H^+ en considérant un milieu acide ;

④ équilibrer les charges électriques avec des e^-.

⚠ Si la réaction a lieu en milieu basique, ajouter des HO^- de chaque côté pour transformer les H^+ en H_2O.

♡ Le **nombre d'oxydation** (no) d'un élément chimique dans une espèce est le nombre d'électrons perdus par cet élément dans l'espèce ; c'est un nombre algébrique donc négatif si l'élément a gagné des électrons.

Conséquences : dans un couple redox, l'espèce qui a le plus grand nombre d'oxydation est l'oxydant ; plus une espèce a un nombre d'oxydation élevé, plus son pouvoir oxydant est grand (grand appétit d'électrons !).

Dans la pratique, pour déterminer le no d'un élément dans une espèce donnée, on utilise le fait que

♡ La somme (algébrique) des nombres d'oxydation de tous les éléments qui constituent une espèce est égale à la charge électrique portée par l'espèce, sachant qu'en général,

$$\text{no(H)} = +\text{I} \qquad \text{et} \qquad \text{no(O)} = -\text{II}$$

NB : propriétés liées à la position dans la classification : 1^re colonne pour H et avant-avant-dernière colonne pour O.

⚠ Exception (parmi d'autres) : dans l'eau oxygénée H_2O_2 (peroxyde d'hydrogène), $\text{no(O)} = -\text{I}$

☐ Potentiel d'électrode – Formule de Nernst

À tout couple redox (ox/red), on peut associer une valeur de potentiel noté E, appelé **potentiel d'électrode**, donné par la formule de Nernst

♡ $$E(\text{ox/red}) = E°(\text{ox/red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{\Pi_{\text{ox}}\, a_i}{\Pi_{\text{red}}\, a_j}$$

- $E°(\text{ox/red})$ **potentiel standard** du couple (V), n nombre d'électrons échangés dans la demi-équation redox,
- $\Pi_{\text{ox}}\, a_i$ produit des activités des espèces i du côté de l'oxydant, $\Pi_{\text{red}}\, a_j$ produit des activités des espèces j du côté du réducteur.

NB : formule valable à 25 °C sinon remplacer $\dfrac{0,06}{n}$ par $\dfrac{RT}{n\mathcal{F}}\ln 10$ avec R la constante des gaz parfaits et $\mathcal{F}$ la constante de Faraday.

Potentiel d'électrode de référence choisi (arbitrairement) nul : $\boxed{E°(H^+/H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}}$

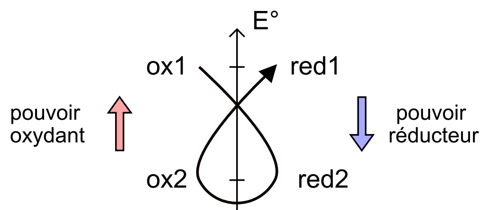
(électrode standard à hydrogène = ESH)

□ Réactions d'oxydo-réduction

- **Aspect qualitatif**

 La réaction d'oxydo-réduction thermodynamiquement favorisée entre deux couples rédox est la réaction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.

Le sens de la réaction se détermine graphiquement par la **règle du gamma** :

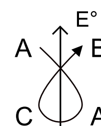


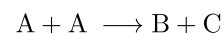
Réaction favorisée : ox1 + red2 $\longrightarrow$ red1 + ox2

 Une réaction thermodynamiquement favorable peut ne pas avoir lieu si la cinétique est infiniment lente.

Cas particulier : il y a **dismutation** si une espèce chimique réagit avec elle-même à la fois en tant qu'oxydant et en tant que réducteur.

La réaction inverse est appelée une **médiamutation**.




$\mathrm{A} + \mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C}$

- **Équation-bilan**

 Pour obtenir l'équation-bilan d'une réaction d'oxydo-réduction entre deux couples redox donnés, on combine les demi-équations redox de manière à éliminer les électrons échangés.

NB : il ne doit pas rester d'électrons dans l'équation-bilan car ceux-ci sont justement échangés.

- **Aspect quantitatif**

Méthode : comment déterminer l'expression de la constante d'équilibre pour une réaction redox ?

① écrire l'équation-bilan de la réaction redox et exprimer sa constante d'équilibre K° ;

② écrire les expressions des potentiels d'électrode E_1 et E_2 des deux couples redox grâce la formule de Nernst ;

③ **écrire l'égalité des potentiels d'électrode à l'équilibre** $E_1 = E_2$ puis faire apparaître la constante d'équilibre.

NB : l'égalité $E_1 = E_2$ se justifie en imaginant qu'on réalise une pile à partir des deux couples redox : la tension aux bornes de la pile est nécessairement nulle à l'équilibre.

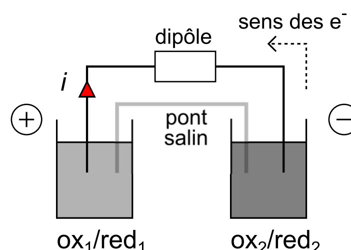
□ Piles électrochimiques

 Une pile électrochimique est réalisée en séparant spatialement les deux couples redox dans deux compartiments (demi-piles) reliés par un circuit électrique permettant l'échange d'électrons.

 Le circuit est fermé par un **pont ionique** dans lequel ce sont des ions qui circulent.



- L'**anode** est l'électrode où a lieu l'**oxydation**,
- la **cathode** est l'électrode où a lieu la **réduction**.



La tension aux bornes de la pile est $e = E_1 - E_2$ avec E_1 et E_2 les potentiels d'électrode.

Rappels :

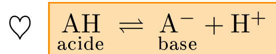
- l'intensité i du courant circule à l'extérieur de la pile du pôle + vers le pôle − (en mode générateur),
- les électrons circulent en sens inverse de l'intensité.

2 Réactions acido-basiques

L'essentiel du cours

☐ Couple acide/base

Un couple acide/base est un couple d'espèces chimiques noté symboliquement AH/A^- tel que

♡ 

$$\underset{\text{acide}}{AH} \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{A^-} + H^+$$

- l'**acide** est l'espèce chimique pouvant céder H^+ ;
- la **base** est l'espèce chimique pouvant gagner H^+.

NB : il ne s'agit pas de l'écriture d'une réaction chimique d'où la notation $\rightleftharpoons$. Une réaction chimique acido-basique fait intervenir deux couples acido-basiques (voir suite).

Du point de vue atomique, H^+ est un **proton** (l'atome H est constitué d'un proton et d'un électron) : les réactions acido-basiques sont des réactions mettant en jeu des **échanges de protons** entre des espèces.

NB : les réactions chimiques d'échange d'électrons sont les réactions d'oxydo-réduction.

☐ Cas de l'eau

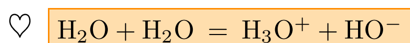
♡ L'eau est à la fois un acide et une base. (on parle d'une espèce **ampholyte**)



$$\underset{\text{acide}}{H_2O} \rightleftharpoons HO^- + H^+ \quad (\text{couple } H_2O/HO^-) \qquad \underset{\text{base}}{H_2O} + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \quad (\text{couple } H_3O^+/H_2O)$$

NB : H_3O^+ est l'ion oxonium ; HO^- est l'ion hydroxyde.

Conséquence : l'eau réagit avec elle-même selon la réaction d'autoprotolyse

♡ 

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$$

de constante d'équilibre appelée **produit ionique** de l'eau

♡ 

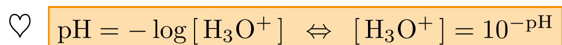
$$K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$$

NB : en toute rigueur, K_e fait intervenir les **activités** des espèces donc $c^\circ = 1$ mol.L^{-1}. Usuellement, on remplace c_0 par 1.

Propriété : $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C

NB : comme toute constante d'équilibre, K_e dépend de la température T. On montre (voir cours de thermochimie) que si la température augmente, l'équilibre d'autoprotolyse est déplacé dans le sens direct = formation de H_3O^+ (le réchauffement climatique s'accompagne d'une acidification des océans).

Le pH est une mesure de la concentration en ions H_3O^+ dans une solution aqueuse telle que

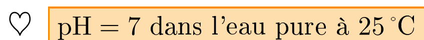
♡ 

$$pH = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

NB : on passe facilement d'une formulation à l'autre sachant que $\log 10^x = x$.

⚠ Lorsque le pH diminue, $[H_3O^+]$ augmente.

Propriété :

♡ 

$$pH = 7 \text{ dans l'eau pure à } 25\,^\circ C$$

Démonstration (à savoir faire) : $[H_3O^+] = [HO^-]$ par neutralité d'où $[H_3O^+] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$ mol.L^{-1}

Échelle d'acidité :

solution acide | solution basique → pH

0 — 7 — 14

NB : on peut estimer simplement le pH d'une solution grâce à du papier pH.

☐ Acides forts, bases fortes – Acides faibles, bases faibles

♡ Un acide (ou une base) est dit **fort** s'il réagit totalement avec l'eau ; dans le cas contraire, l'acide (ou la base) est dit **faible**.

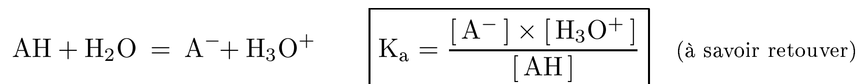
NB : dans le cas d'un acide faible ou d'une base faible, on a donc un **équilibre chimique** en solution.

acide	base	formule du couple	nature
acide sulfurique	ion sulfate	$H_2SO_4\,/\,SO_4{}^{2-}$	acide fort
acide nitrique	ion nitrate	$HNO_3\,/\,NO_3{}^{-}$	acide fort
acide chlorhydrique	ion chlorure	$HCl_{(g)}\,/\,Cl^-$	acide fort
ion hydroxyde	soude	$HO^-\,/\,NaOH_{(s)}$	base forte
acide acétique	ion acétate	$CH_3COOH\,/\,CH_3COO^-$	faible
ion ammonium	ammoniac	$NH_4{}^+\,/\,NH_3$	faible

NB : l'acide sulfurique est un **diacide** (il peut libérer deux H^+) ; l'acide acétique est aussi appelé acide éthanoïque ou vinaigre.

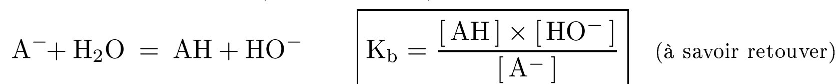
⚠ La base conjuguée d'un acide fort n'est pas nécessairement une base forte (et réciproquement) alors qu'à un acide faible correspond toujours une base faible (et réciproquement).

- La **constante d'acidité** K_a d'un couple acido-basique est la constante d'équilibre K° associée à la réaction de l'acide faible avec l'eau (en tant que base) :



$$AH + H_2O \;=\; A^- + H_3O^+ \qquad \boxed{K_a = \frac{[\,A^-\,]\times[\,H_3O^+\,]}{[\,AH\,]}}$$ (à savoir retouver)

- La **constante de basicité** K_b d'un couple acido-basique est la constante d'équilibre K° associée à la réaction de la base faible avec l'eau (en tant qu'acide) :



$$A^- + H_2O \;=\; AH + HO^- \qquad \boxed{K_b = \frac{[\,AH\,]\times[\,HO^-\,]}{[\,A^-\,]}}$$ (à savoir retouver)

On pose $\boxed{pK_a = -\log K_a}$ et $\boxed{pK_b = -\log K_b}$ (de manière générale, $pX = -\log X$)

Propriété : $K_a \times K_b = K_e \;\Leftrightarrow\; pK_a + pK_b = pK_e = 14$ à 25 °C (démonstration immédiate)

NB : les données de K_a et K_b sont donc redondantes pour un couple : on utilise préférentiellement K_a.



- Plus le K_a est grand ⇔ plus le pK_a est petit, plus le pouvoir acide est grand ;
- plus le K_b est grand ⇔ plus le pK_b est petit, plus le pouvoir basique est grand.



Diagramme de prédominance : acide | base — axe pH : 0, pK_a, 14



Exploiter la relation $pH = pK_a + \log\dfrac{[\,acide\,]}{[\,base\,]}$ déduite du passage au logarithme de l'expression de K_a.

☐ Réaction acido-basique

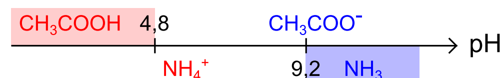
Une réaction acido-basique correspond à **un échange de H^+ entre l'acide et la base de deux couples acido-basiques** (ou du même couple acido-basique dans le cas d'un ampholyte).

Exemple : CH_3COOH/CH_3COO^- ($pK_{a1} = 4,8$) et $NH_4{}^+/NH_3$ ($pK_{a2} = 9,2$).

- **Prévision du sens de réaction dans le cas d'acides et de bases faibles**



L'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte.



ou encore : l'acide et la base qui réagissent sont ceux qui ont des domaines de prédominance disjoints.

La réaction a donc lieu dans le sens $CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4{}^+$

- **Calcul de la constante d'équilibre dans le cas d'acides ou de bases faibles**



Combiner les expression de K_{a1} et K_{a2} pour obtenir $K° = \dfrac{[\,CH_3COO^-\,]\,[\,NH_4{}^+\,]}{[\,CH_3COOH\,]\,[\,NH_3\,]}$

$$K_{a1} = \frac{h\,[\,CH_3COO^-\,]}{[\,CH_3COOH\,]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{h\,[\,NH_3\,]}{[\,NH_4{}^+\,]} \quad \text{d'où} \quad K° = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-4,8+9,2} \gg 1$$ (réaction totale)

NB : on note souvent $h = [\,H_3O^+\,]$ pour plus de simplicité.

- **Cas de réactions acido-basiques mettant en jeu plus de deux couples**



On tient compte uniquement de la **réaction prépondérante** = réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.



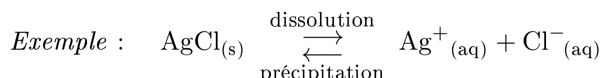
Si un acide ou une base est présente en quantité infime, on ne les recense pas dans les acides ou bases candidats : c'est notamment le cas dans l'eau pure puisque $[\,H_3O^+\,] = [\,HO^-\,] = 10^{-7}$ mol.L^{-1} (sauf si dans le cas d'un acide ou d'une base en quantité très faible).

3 Réactions de dissolution ou de précipitation

L'essentiel du cours

☐ Réaction de dissolution ou de précipitation

Une réaction de **dissolution** correspond à la formation d'ions à partir de la mise en solution d'un solide ionique ; la réaction inverse est appelée une **précipitation**.

Exemple : 

$$AgCl_{(s)} \underset{\text{précipitation}}{\overset{\text{dissolution}}{\rightleftarrows}} Ag^{+}{}_{(aq)} + Cl^{-}{}_{(aq)}$$

NB : on considèrera ici uniquement des mises en solution aqueuse. Dans ce cas, l'ion est solvaté et noté (aq) en indice.

♡ La constante d'équilibre de la réaction de **dissolution**, notée K_s, est appelée **produit de solubilité**.

NB : comme toute constante d'équilibre, K_s est sans dimension et dépend de la température T.

⚠ K_s est définie dans le sens de la dissolution, *même quand il s'agit d'une réaction de précipitation* !

Exemple : $K_s = \dfrac{a(Ag^+) \times a(Cl^-)}{a(AgCl)} = [Ag^+] \times [Cl^-]$

NB : l'activité d'un solide en solution étant égale à 1, K_s s'exprimera toujours en fonction des concentrations en ions.

⚠ Il s'agit des concentrations en ions **à l'équilibre** ≠ concentrations initiales des ions en solution.

⚠ Si le solide est absent en solution (dissolution totale ou précipitation nulle), il n'y a pas d'équilibre chimique donc **on ne peut pas utiliser la constante d'équilibre**.

Une solution dans laquelle coexistent le solide et ses ions est dite **saturée**.

On pose $\boxed{pK_s = -\log K_s}$ d'où $K_s = 10^{-pK_s}$

Propriété : plus un solide est soluble, plus K_s est grand ⇔ plus pK_s est petit (conséquence de la définition de K_s)

Exemple à 25 °C : $K_s(AgCl) = 10^{-9,8} \quad \Leftrightarrow \quad pK_s(AgCl) = 9,8$

☐ Solubilité

♡ La solubilité s d'un solide ionique est la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau.

s peut s'exprimer en $mol.L^{-1}$ (solubilité molaire) ou en $g.L^{-1}$ (solubilité massique).

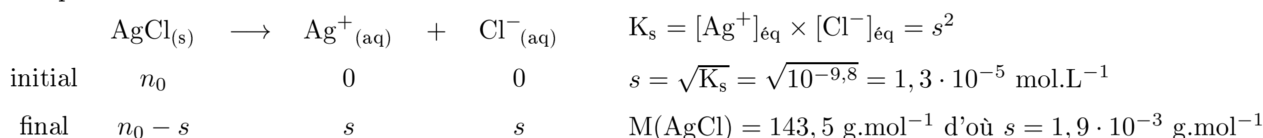
Méthode : comment calculer la solubilité d'un solide ionique de produit de solubilité connu ?

① écrire l'équation-bilan de la réaction de dissolution ;

② faire un tableau d'avancement tel que le solide ne soit pas totalement dissous dans l'état final et en faisant apparaître s ;

③ écrire la constante d'équilibre K_s en fonction de s ; en déduire s.

Exemple :



	$AgCl_{(s)}$	$\longrightarrow$	$Ag^{+}{}_{(aq)}$	+	$Cl^{-}{}_{(aq)}$
initial	n_0		0		0
final	$n_0 - s$		s		s

$K_s = [Ag^+]_{éq} \times [Cl^-]_{éq} = s^2$

$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9,8}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ $mol.L^{-1}$

$M(AgCl) = 143,5$ $g.mol^{-1}$ d'où $s = 1,9 \cdot 10^{-3}$ $g.mol^{-1}$

Facteurs influençant la solubilité :

- la température T : la solubilité croît en général avec T (l'agitation thermique favorise la dissolution) ;
- le pH si la réaction fait intervenir H^+ ou HO^- (par déplacement d'équilibre) ;
- l'ajout ou la consommation des ions dissous (par déplacement d'équilibre).

☐ Condition de précipitation ou de non précipitation

Problématique : on met en présence différents ions en solution ; quelles sont les réactions de précipitation qui auront lieu ?

💡 Utiliser le critère de comparaison de Q et de K_s.

⚠ K_s étant défini dans le sens de la dissolution, **le sens de la précipitation est le sens indirect**.

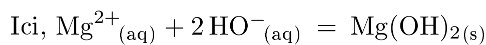
- $Q < K_s$: réaction dans le sens direct = celui de la dissolution : pas de formation de précipité ;
- $Q > K_s$: réaction dans le sens indirect = celui de la précipitation donc réaction jusqu'à atteindre l'équilibre tel que $Q_{éq} = K_s$.

Exemple : si $K_s = [Ag^+]_0 \times [Cl^-]_0 < K_s$, absence de formation d'un précipité.

☐ Domaine d'existence du précipité

Exemple : on cherche à déterminer le domaine d'existence du précipité d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_{2(s)}$ en fonction de la concentration en HO^-, dans une solution de concentration initiale en ions Mg^{2+} égale à $c_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1}. *Donnée* : $K_s(Mg(OH)_{2(s)}) = 10^{-11}$.

💡 **Se placer à la limite d'apparition du précipité** : on peut utiliser l'expression de K_s (car l'équilibre de précipitation a lieu) et la concentration connue en ions Mg^{2+} (égale à c_0 si la dilution due à l'apport des ions HO^- peut être négligée).



Ici, $Mg^{2+}{}_{(aq)} + 2\,HO^-{}_{(aq)} = Mg(OH)_{2(s)}$

À la limite d'apparition du précipité, $K_s = [Mg^{2+}] \times [HO^-]^2$ avec $[Mg^{2+}] = c_0$ (dilution négligée)
d'où $[HO^-] = \sqrt{K_s/c_0} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L^{-1} soit $pOH = 4,5 \;\Leftrightarrow\; pH = 9,5$

💡 Si on ajoute d'avantage de HO^- = diminution de pOH = augmentation de pH, on va dans le sens de la formation du précipité.

NB : logique et facile à vérifier en utilisant le critère de comparaison de Q et K_s : si on ajoute des ions HO^-, Q devient supérieur à K_s (dans le sens de la dissolution), donc réaction dans le sens indirect = sens de la précipitation.

Domaines d'existence :



NB : on parle de domaine d'existence et non de domaine de prédominance car en-dehors de ce domaine, le solide n'existe pas.

4 Diagrammes potentiel-pH

L'essentiel du cours

☐ Principe de construction

Le diagramme potentiel-pH d'un élément chimique est la représentation graphique des domaines de prédominances (DP) d'un ensemble d'espèces chimiques comportant cet élément en fonction du pH (abscisse) et du potentiel E (ordonnée) de la solution aqueuse.



- Les valeurs de potentiel E les plus hautes (resp. les plus basses) correspondent aux DP des espèces les plus oxydantes (resp. les plus réductrices).
- Les valeurs de pH grandes (resp. petites) correspondent aux DP des espèces basiques (resp. acides).

Rappel : plus le nombre d'oxydation (no) de l'élément dans une espèce est grand, plus cette espèce est oxydante (voir fiche sur l'oxydoréduction pour le calcul du no).

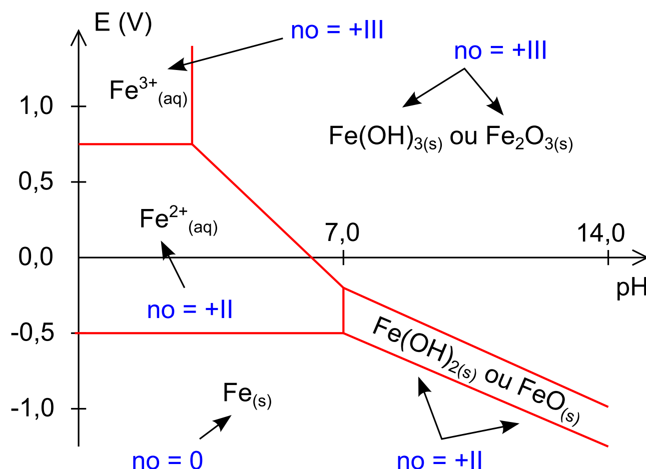
Méthode : comment attribuer les DP à des espèce chimiques lorsques les frontières sont dessinées ?

① déterminer le nombre d'oxydation de l'élément considéré dans toutes les espèces chimiques ;

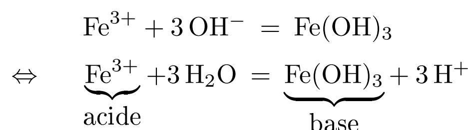
② classer les espèces chimiques verticalement dans le diagramme, de bas en haut dans l'ordre des nombres d'oxydation croissants ;

③ pour les espèces qui ont même nombre d'oxydation, identifier l'espèce acide et l'espèce basique en les écrivant sous la forme « acide = base + H^+ » et placer l'espèce acide à gauche, l'espèce basique à droite.

Exemple : diagramme potentiel-pH du fer pour les espèces $Fe_{(s)}$, $Fe^{2+}{}_{(aq)}$, $Fe^{3+}{}_{(aq)}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$.



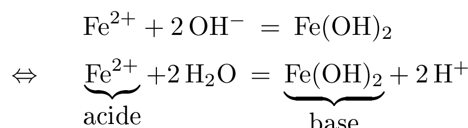
• Espèces au nombre d'oxydation +III :



$$Fe^{3+} + 3\,OH^- = Fe(OH)_3$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{Fe^{3+}}_{\text{acide}} + 3\,H_2O = \underbrace{Fe(OH)_3}_{\text{base}} + 3\,H^+$$

• Espèces au nombre d'oxydation +II :



$$Fe^{2+} + 2\,OH^- = Fe(OH)_2$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{Fe^{2+}}_{\text{acide}} + 2\,H_2O = \underbrace{Fe(OH)_2}_{\text{base}} + 2\,H^+$$

 Le tracé dépend de la **concentration de tracé** = concentration choisie (arbitrairement) pour les espèces dissoutes dans leur DP.

Méthode : comment déterminer l'équation ou la pente d'une frontière oblique ?

① écrire la demi-équation rédox pour les deux espèces situées de part et d'autre de la frontière ;

② écrire la formule de Nernst en tenant compte de la concentration de tracé ;

 Pour une espèce solide ou pour le solvant, l'activité vaut 1.

③ si la demi-équation rédox fait intervenir H^+, faire apparaître $pH = -\log[H^+]$.

NB : en général, les pentes des frontières sont du type $-0,06\,pH$, $-0,12\,pH$, $-0,18\,pH$ etc.

Méthode : comment déterminer la position d'une frontière verticale ?

① écrire l'équation-bilan de la réaction (de précipitation souvent) entre les deux espèces situées de part et d'autre de la frontière ;

② écrire la constante d'équilibre et **se placer à la limite d'apparition d'une des deux espèces** (le précipité souvent) ;

③ en déduire la valeur limite du pH.

Pour un élément métallique, on distingue 3 zones :

- **zone d'immunité** = zone de stabilité thermodynamique du métal (DP du métal) ;
- **zone de corrosion** = zone d'attaque du métal avec formation d'ions (DP des ions) ;
- **zone de passivation** = zone de protection du métal par la formation d'oxydes ou d'hydroxydes à sa surface (DP des oxydes ou des hydroxydes).

☐ Diagramme potentiel-pH de l'eau

L'eau fait partie de deux couples rédox :



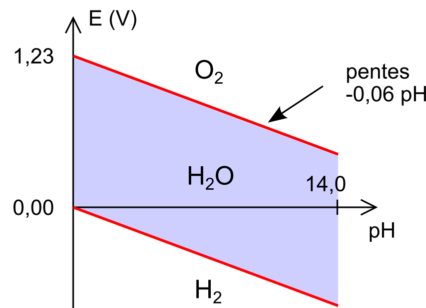
- couple $H_2O/H_{2(g)}$: $2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$
- couple $O_{2(g)}/H_2O$: $(1/2)\,O_{2(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O$

(demi-équations rédox à savoir retrouver)

$E°(H^+/H_2) = 0,00$ V (potentiel de référence de l'électrode standard à hydrogène), $E°(O_2/H_2O) = 1,23$ V.

 Les valeurs des potentiels standard correspondent aux demi-équations rédox **écrites en milieu acide**.

Conséquence : l'eau possède à la fois un caractère oxydant (dans $H_2O/H_{2(g)}$) et réducteur (dans $O_{2(g)}/H_2O$).



NB : tracé effectué avec les conventions de tracé $P(O_2) = 1$ bar et $P(H_2) = 1$ bar.

☐ Intérêt des diagrammes potentiel-pH

Par superposition des diagrammes potentiel-pH de l'eau et d'un élément, il est possible de prévoir les espèces thermodynamiquement stables en solution aqueuse et celles qui ne le sont pas (donc qui réagissent avec l'eau).

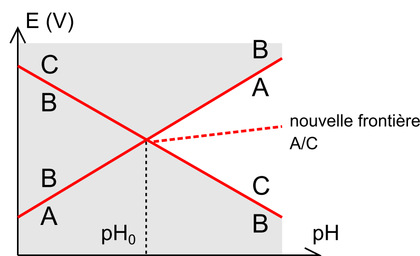
De manière générale, après superposition de deux diagrammes potentiel-pH,



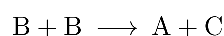
- si deux espèces ont leur DP disjoints (= qui ne se superposent pas), elles réagissent entre elles ;
- si deux espèces ont leur DP conjoints (= qui se superposent), elles coexistent à l'équilibre.

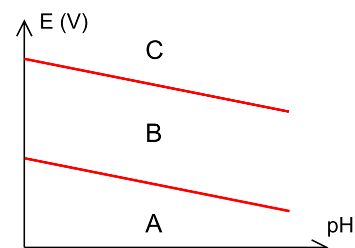
 Prévisions d'ordre **thermodynamique**. Il faut également tenir compte de la **cinétique** : une réaction thermodynamiquement favorisée peut être infiniment lente et donc ne pas avoir lieu !

Cas particuliers : dismutation et médiamutation

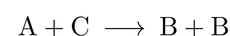


Les DP de prédominance de l'espèce B en tant qu'oxydant et en tant que réducteur sont disjoints pour $pH > pH_0$: il y a **dismutation** de B selon





Les DP de prédominance des espèces A et C sont disjoints : il y a **médiamutation** (réaction inverse de la dismutation) selon



NB : le diagramme potentiel-pH de l'eau montre une réaction de médiamutation $(1/2)\,O_{2(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow H_2O$ thermodynamiquement favorisée. En fait, cette réaction n'a pas lieu car elle est infiniment lente (blocage cinétique). On peut déclencher la réaction (explosive) avec une étincelle.

Thermochimie

1 Transferts thermiques en chimie

L'essentiel du cours

Dans cette leçon, les réactions sont supposées **monobares** = à pression extérieure constante $P° = 1$ bar.

☐ Généralités

Une réaction chimique est

- **exothermique** si elle dégage de la chaleur. *Exemples* : combustion, mise en solution d'un acide ;
- **endothermique** si elle absorbe de la chaleur. *Exemple* : dissolution d'un sel ionique.

Système thermodynamique étudié : $\boxed{\Sigma(t) = \{\text{réactifs} + \text{produits}\} \text{ à la date } t}$

⚠ Système dont la composition change au cours du temps mais **fermé** (pas d'échange de matière avec l'extérieur).

Propriété : $Q > 0$ si réaction endothermique (Q reçu par Σ), $Q < 0$ si réaction exothermique (Q cédé par Σ).

♡ $Q = \Delta H$ pour une réaction **monobare**   Démonstration (classique) : voir cours de thermodynamique.

Propriété : dans le cas d'une réaction chimique $\boxed{dH = \Delta_r H°(T) \times d\xi}$ avec

- $d\xi$ l'avancement élémentaire de réaction $[\,d\xi\,] = \text{mol}$
- $\Delta_r H°(T)$ l'**enthalpie standard de réaction** à la température T
  définie par $\Delta_r H°(T) = \sum_i \overline{\nu}_i \, H°_{mi}(T)$ (définition peu utile dans la pratique) avec
  - — $H°_{mi}(T)$ l'enthalpie molaire standard à la température T de l'espèce chimique i,
  - — ν_i le coefficient stœchiométrique de l'espèce chimique i dans l'équation-bilan de réaction.

Règle générale d'algébrisation des coefficients stœchiométriques en chimie :

♡ $\overline{\nu}_i = +\nu_i$ si l'espèce i est un produit $\overline{\nu}_i = -\nu_i$ si l'espèce i est un réactif

NB : cette algébrisation permet d'écrire de manière plus condensée beaucoup de lois en chimie.

Conséquence : $\boxed{[\,\Delta_r H°(T)\,] = \text{J.mol}^{-1}}$

- **Définitions**

♡ L'**enthalpie standard de formation** d'un corps pur à une température T, notée $\Delta_f H°(T)$, est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de ce corps pur à partir de corps purs **simples** pris dans leur état standard à T.

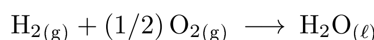
Rappel : un corps pur est **simple** s'il n'est constitué qu'à partir d'un seul élément chimique.
Conséquence : $[\,\Delta_f H°(T)\,] = \text{J.mol}^{-1}$

♡ L'**état standard** d'un corps pur à une température T est l'état physique (solide, liquide, gaz) le plus stable de ce corps à la température T et sous la pression standard $P° = 1$ bar.

Exemples : état standard de l'eau à 25 °C = $H_2O_{(\ell)}$, état standard du dioxygène à 25 °C = $O_{2(g)}$, état standard du carbone à 25 °C = $C_{(gr)}$ (graphite).

NB : l'état standard **dépend de la température** : à 120 °C, l'état standard de l'eau est $H_2O_{(g)}$.

Exemple : l'enthalpie standard de formation de l'eau à 25 °C correspond à la réaction



$$H_{2(g)} + (1/2)\,O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(\ell)}$$

♡ L'enthalpie de formation d'un corps pur **simple** est nulle.   (évident d'après la définition)

Exemple : $\Delta_f H°(O_{2(g)}) = 0 \text{ J.mol}^{-1}$ à 25 °C.

- **Loi de Hess** :

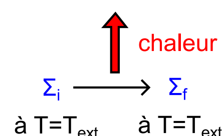
♡ $\Delta_r H°(T) = \sum_i \overline{\nu}_i \, \Delta_f H°_i(T)$ $\Delta_f H°_i(T)$ enthalpie standard de formation à la température T de l'espèce i présente dans l'équation-bilan

Intérêt : les enthalpies standard de formation des espèces sont fournies par des tables thermodynamiques.

Cas d'une réaction monotherme et monobare

Rappel : une transformation est **monotherme** si la température du milieu extérieur reste constante au cours de la transformation.


La chaleur due à la réaction est entièrement échangée avec le milieu extérieur : le système chimique Σ revient à sa température initiale T.



NB : le milieu extérieur doit donc être capable d'échanger de la chaleur sans que sa température ne varie : c'est le cas si sa capacité thermique est très grande (cas d'un thermostat ou d'une source de chaleur).


Dans ce cas, Q correspond au transfert thermique maximal dégagé par une réaction exothermique. On définit de cette manière le **pouvoir calorifique** d'un combustible.


$Q = \Delta_r H°(T) \times \xi_f$ $\quad \xi_f$ avancement final (en supposant que $\xi_i = 0$)

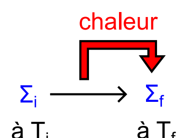
(démonstration en considérant une transformation isotherme à T et en utilisant $dH = \Delta_r H°(T) \times d\xi$)

Conséquence :


$\Delta_r H°(T) > 0 \;\Leftrightarrow\;$ réaction endothermique $\qquad \Delta_r H°(T) < 0 \;\Leftrightarrow\;$ réaction exothermique

Cas d'une réaction adiabatique et monobare


La chaleur due à la réaction est entièrement échangée en interne avec le système : le système chimique Σ passe de T_i à T_f sans échanger de chaleur avec l'extérieur.



NB : c'est le cas notamment pour une réaction chimique rapide : les transferts thermiques avec l'extérieur n'ont pas le temps de se faire.

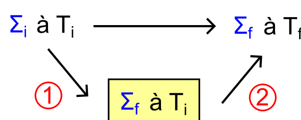
Conséquence : $\boxed{\Delta H = Q = 0}$

⚠ La réaction produit bien (ou absorbe) de la chaleur mais Q est la chaleur échangée **avec l'extérieur**.

La température de fin de réaction adiabatique est appelée **température de flamme** lorsque la réaction est une combustion gazeuse.

Méthode : comment calculer une température de fin de réaction adiabatique ?

① Décomposer la réaction réelle en passant par l'état intermédiaire fictif où les produits seraient à la température initiale T_i des réactifs.



② La 1[re] transformation est la **réaction chimique monotherme** à T_i d'où $\Delta H_1 = \Delta_r H°(T_i) \times \xi_f$

③ La 2[e] transformation est l'**échauffement monobare du système chimique final** de T_i à T_f. En l'absence de changement d'état de toute espèce, $\Delta H_2 = C°_{pf} \times (T_f - T_i)$ avec $C°_{pf}$ la capacité thermique à pression constante de Σ_f (supposée indépendante de la température).

NB : $C°_{pf} = \sum_i C°_{pi} = n_i\, c°_{pmi}$ avec $c°_{pmi}$ la capacité thermique molaire standard de l'espèce i de quantité de matière n_i.


Si la réaction est une combustion avec le dioxygène de l'air, **il faut tenir compte de la capacité thermique du diazote** (même si $N_{2(g)}$ ne participe pas à la réaction chimique, il participe aux échanges thermiques).

♡ Dans l'air, il y a 4 fois plus de diazote que de dioxygène. $\quad$ ($\simeq 20\,\%$ de $O_{2(g)}$ et $\simeq 80\,\%$ de $N_{2(g)}$)

④ L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi d'où $\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$ soit

$$\boxed{\Delta_r H°(T_i) \times \xi_f + C°_{pf} \times (T_f - T_i) = 0}$$

ce qui permet d'en déduire $T_f = \cdots$

⚠ Attention aux unités : dans les tables, $\Delta_f H°(T)$ est souvent en $kJ.mol^{-1}$ et $c°_{pm}$ est souvent en $J.K^{-1}.mol^{-1}$: bien penser à tout mettre en $J.mol^{-1}$ dans la relation encadrée.

Dans la réalité, une réaction chimique se situe entre les deux cas limites envisagés : une partie de la chaleur est échangée avec l'extérieur, l'autre avec le système final.

2 Équilibres chimiques

L'essentiel du cours

Dans cette leçon, les réactions chimiques sont supposées **monobares** et **monothermes**.
Le système thermodynamique étudié est $\Sigma(t) = \{$réactifs et produits$\}$ à la date t (système fermé).

☐ Évolution d'un système chimique

♡ $\Delta G \leqslant 0$ pour toute transformation monobare et monotherme avec $G = H - TS$ l'enthalpie libre

Démonstration (à savoir faire) : écrire le 1er principe et le 2e principe (pour un système fermé).

NB : l'inégalité est directement liée au fait que $S_{\text{créée}} \geqslant 0$: le 2e principe est bien un principe **d'évolution**.

G joue le même rôle que l'énergie potentielle en mécanique (minimale à l'équilibre).
Propriétés : $[\,G\,] = J$, G est une fonction d'état, G est extensive et additive.

- **Cas d'un système qui subit une réaction chimique**

♡ $dG = \Delta_r G(P,T) \times d\xi$ $d\xi$ avancement élémentaire de réaction (démonstration avec un tableau d'avancement)

$\Delta_r G(P,T) = \sum_i \overline{\nu}_i G_{im}(P,T)$ **enthalpie libre de réaction**

- $\overline{\nu}_i$ coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce i intervenant dans l'équation-bilan,
- $G_{im}(P,T)$ enthalpie libre molaire de l'espèce i à la pression P et à la température T.

Propriété : $[\,\Delta_r G(P,T)\,] = J.mol^{-1}$

♡ Si l'équation-bilan d'une réaction chimique est obtenue par combinaison linéaire d'équations-bilans de plusieurs réactions, l'enthalpie libre de réaction est égale à la même combinaison linéaire des enthalpies libres de réaction des différentes réactions.

$\mu_i(P,T) = G_{im}(P,T)$ **potentiel chimique** de l'espèce i dans le système chimique $[\,\mu_i\,] = J.mol^{-1}$

♡ $\mu_i(P,T) = \mu_i^\circ(T) + RT\ln a_i$ (admis)

- $\mu_i^\circ(T)$ potentiel chimique standard (= à $P^\circ = 1$ bar) de l'espèce i à la température T
- a_i activité (chimique) de l'espèce i dans le système chimique $[\,a_i\,] = 1$

♡
- a_i(gaz dans un mélange) $= P_i/P^\circ$ avec P_i la **pression partielle** du gaz dans le mélange
- a_i(soluté) $= c_i/c^\circ$ avec c_i la **concentration** du soluté en solution et $c^\circ = 1$ mol.L^{-1}
- a_i(solvant) $= 1$, a_i(espèce à l'état solide) $= 1$

♡ $P_i = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot, gaz}}} P$ pression partielle du gaz i avec $\begin{cases} n_i & \text{quantité de matière du gaz } i \\ n_{\text{tot, gaz}} & \text{quantité de matière totale de gaz} \end{cases}$

Propriété : $\sum_i P_i = P$ (démonstration immédiate)

Exemple : dans l'air sous $P = 1$ bar, $P(O_2) = 0,2$ bar et $P(N_2) = 0,8$ bar

$\Delta_r G(P,T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT\ln Q$ (en remplaçant μ_i dans l'expression de $\Delta_r G$)   avec

♡ $Q = \prod_i a_i^{\overline{\nu}_i} = \dfrac{\prod_{\text{produits}} a_i^{\nu_i}}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{\nu_i}}$ **quotient de réaction** $[\,Q\,] = 1$

⚠ Dans l'expression de Q, les activités a_i sont prises à une date t quelconque (état initial, intermédiaire ou final).

♡ $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\,\Delta_r S^\circ(T)$ (démonstration utilisant $G = H - TS$)

$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \overline{\nu}_i\, S_{im}^\circ(T)$ **entropie standard de réaction** $[\,\Delta_r S^\circ(T)\,] = J.K^{-1}.mol^{-1}$

Propriété : S étant une mesure du désordre et l'état physique le plus désordonnée étant l'état gazeux,



- $\Delta_r S°(T) > 0$ si la quantité d'espèces gazeuses augmente dans le sens direct,
- $\Delta_r S°(T) < 0$ si la quantité d'espèces gazeuses diminue dans le sens direct.

 Dans l'**approximation d'Ellingham**, $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ sont indépendants de la température T.

Conséquence : $\Delta_r G°(T) = \Delta_r H° - T\,\Delta_r S°$ est une fonction affine de T.

On se place dans ce cadre d'approximation dans toute la leçon.

☐ Application aux équilibres chimiques

 $\Delta_r G°(T) + RT \ln K°(T) = 0$ à l'équilibre chimique   avec $K°(T)$ **constante d'équilibre** $[K°(T)] = 1$

Démonstration : $(dG/d\xi) = \Delta_r G(P,T) = 0$ à l'équilibre car $G(\xi)$ minimale.

NB : la constante d'équilibre est égale au quotient de réaction pris à l'équilibre.

 $K°(T) = \prod_i a_{i\ \text{éq}}^{\overline{\nu_i}} = \dfrac{\Pi_{\text{produits}}\, a_{i\ \text{éq}}^{\nu_i}}{\Pi_{\text{réactifs}}\, a_{i\ \text{éq}}^{\nu_i}}$ **Loi d'action de masse = loi de Guldberg et Waage**

 Dans l'expression de $K°(T)$, les activités $a_{i\ \text{éq}}$ sont prises **à l'équilibre**.

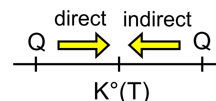
Exemples :

- équilibre acido-basique : $NH_4{}^+ + H_2O \ = \ NH_3 + H_3O^+$ $K°(T) = K_a$ constante d'acidité,
- équilibre de précipitation : $NaCl_{(s)} \ = \ Na^+ + Cl^-$ $K°(T) = K_s$ produit de solubilité.

La réaction est considérée comme **totale dans le sens direct** si $K°(T) > 10^4$.

Propriété : $\Delta_r G(P,T) = RT \ln \dfrac{Q}{K°(T)}$ car $\Delta_r G(P,T) = \Delta_r G°(T) + RT \ln Q$ et $\Delta_r G°(T) + RT \ln K°(T) = 0$

 Évolution du système
- dans le sens direct $\Leftrightarrow$ $Q < K°(T)$ $\Leftrightarrow$ $\Delta_r G(P,T) < 0$
- dans le sens indirect $\Leftrightarrow$ $Q > K°(T)$ $\Leftrightarrow$ $\Delta_r G(P,T) > 0$

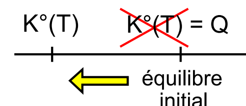


Démonstration : $dG = \Delta_r G(P,T) \times d\xi \leqslant 0$

☐ Déplacement d'un équilibre chimique

 Pour déplacer un équilibre chimique, on modifie $K°(T)$ ou Q. Pour savoir dans quel sens l'équilibre est déplacé, on utilise le critère d'évolution = comparaison de Q et $K°(T)$.

Exemple : si $K°(T)$ diminue, l'équilibre est déplacé dans le sens indirect.



 La **variance** est le nombre de paramètres intensifs indépendants sur lesquels on peut jouer pour déplacer un équilibre.

Rappel : un paramètre d'état est **intensif** s'il est indépendant de la quantité de matière.

Méthode : comment calculer la variance d'un équilibre chimique ?

① Dénombrer tous les X paramètres intensifs : pression, température, fractions molaires (concentrations, pressions partielles),

② Dénombrer le nombre Y de relations entre ces paramètres.

Les paramètres peuvent être liés par des constantes d'équilibre, par la relation $P = \sum_i P_i \ldots$

③ La variance est $v = X - Y$.

- **Modification de** $K°(T)$ = influence de la température

$$\frac{d \ln K°(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H°}{RT^2}$$ **Relation de Van't Hoff**

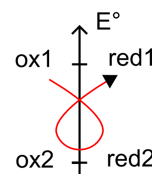
Démonstration (à savoir faire) : combiner $\Delta_r G°(T) + RT \ln K°(T) = 0$ et $\Delta_r G°(T) = \Delta_r H° - T\,\Delta_r S°$

- **Modification de** Q = influence de la pression totale (en phase gazeuse), des quantités de matière…

Électrochimie

1 Cinétique de l'oxydoréduction

L'essentiel du cours



Problématique : le sens d'une réaction rédox est prévu *thermodynamiquement* par la règle du gamma. Expérimentalement, la réaction peut ne pas se produire si elle est trop lente. Il faut donc étudier la réaction d'un point de vue *cinétique*.

☐ Courbes intensité-potentiel

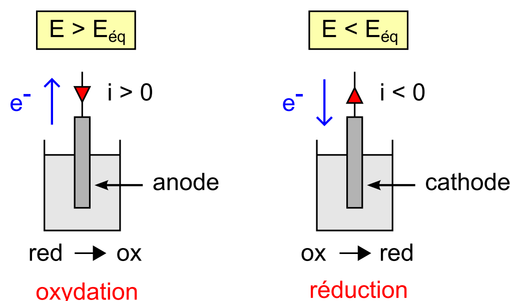
Le potentiel d'électrode E est un facteur cinétique.
À l'équilibre, le potentiel d'électrode du couple est donné par la **formule de Nernst**

♡ $$E_{éq} = E_{ox/red} = E° + \frac{0,06}{n} \log \frac{\prod_{ox} a_i^{\nu_i}}{\prod_{red} a_i^{\nu_i}}$$

- E° potentiel standard du couple (V),
- n nombre d'électrons échangés dans la demi-équation redox.

NB : formule valable à T = 298 K = 25 °C, sinon il faut utiliser $E_{ox/red} = E° + \frac{RT}{\mathcal{F} \ln 10} \frac{1}{n} \log \frac{\prod_{ox} a_i^{\nu_i}}{\prod_{red} a_i^{\nu_i}}$ avec $\mathcal{F}$ constante de Faraday.

Pour E ≠ $E_{éq}$, on obtient les résultats ci-contre.
NB : résultats déduits de l'examen de la formule de Nernst.



Par convention,

♡ $i > 0$ pour une oxydation, $i < 0$ pour une réduction

♡
- anode = électrode où a lieu une oxydation,
- cathode = électrode où a lieu une réduction.

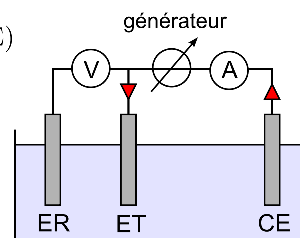
NB : moyen mnémotechnique : anode et oxydation commencent par une voyelle, cathode et réduction par une consonne.

L'intensité i, mesure du débit d'électrons, est directement liée à la vitesse de réaction.

♡ La cinétique d'une réaction rédox est caractérisée par la courbe i(E) ou j(E)

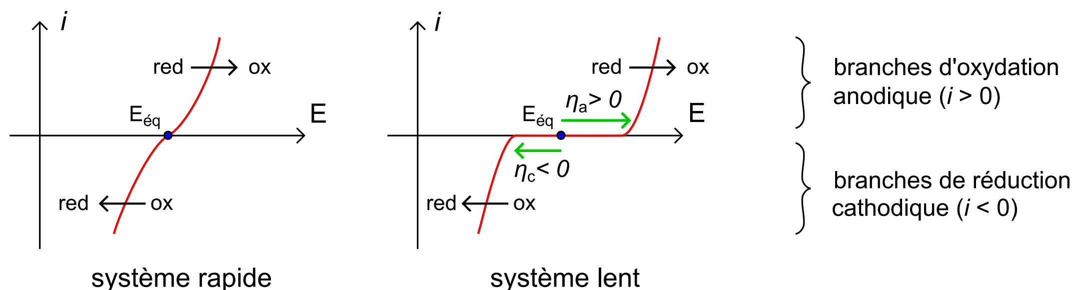
j = I/S densité surfacique de courant avec S la surface de l'électrode (en tenant compte des deux côtés).
NB : j(E) est plus intéressant car la courbe est indépendante de la surface de l'électrode.

- **Montage à trois électrodes** (à connaître) : permet le tracé expérimental de i(E)
  - ER électrode de référence = de potentiel fixe connu ;
  - ET électrode de travail = en contact avec le couple rédox étudié ;
  - CE contre-électrode assurant la circulation du courant i.



NB : le générateur a une fém ajustable pour pouvoir faire varier i.

- **Résultats expérimentaux**



- Système rapide : dès que E ≠ $E_{éq}$, la réaction d'oxydoréduction a lieu ;
- Système lent : la réaction d'oxydoréduction nécessite une surtension η.

♡ $\eta_a > 0$ surtension anodique, $\eta_c < 0$ surtension cathodique

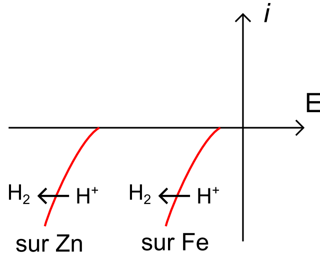
Méthode : Comment tracer une courbe $i(\mathrm{E})$ à partir de données ?

① Déterminer le potentiel d'équilibre $\mathrm{E_{éq}}$ en utilisant la formule de Nernst,

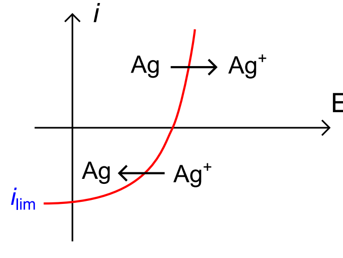
② Tracer la courbe $i(\mathrm{E})$ en tenant compte des surtensions si le système est lent,

③ Identifier sur les branches anodique et cathodique les réactions redox ayant lieu.

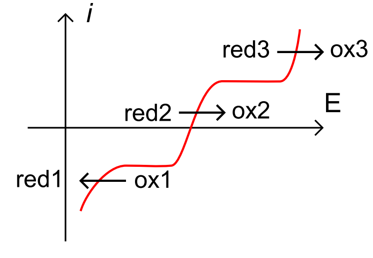
- **Propriétés**



influence de la nature de l'électrode



courant limite de diffusion



vagues successives

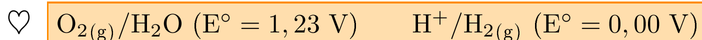
- la courbe $i(\mathrm{E})$ dépend de la nature de l'électrode utilisée ;
- le renouvellement du réactif au niveau de l'électrode, qui se fait par un phénomène de diffusion, fait que la courbe $i(\mathrm{E})$ peut présenter un palier de courant ;

⚠ Il n'y a pas de palier de diffusion lorsque le réactif est l'électrode elle-même ou le solvant $\mathrm{H_2O}$.

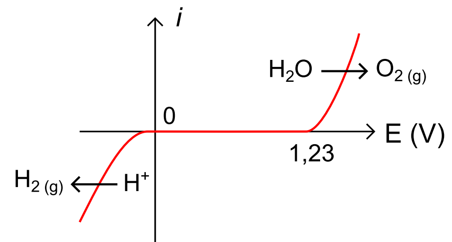
- si la solution contient plusieurs couples redox, les courants s'ajoutent, ce qui donne des vagues de courant successives.

- **Cas de l'eau**

L'eau fait partie de deux couples redox :

♡ 
$\mathrm{O_{2(g)}/H_2O}$ ($\mathrm{E° = 1,23\ V}$) $\quad \mathrm{H^+/H_{2(g)}}$ ($\mathrm{E° = 0,00\ V}$)

NB : il est habituel de remplacer le couple $\mathrm{H_2O/H_{2(g)}}$ par $\mathrm{H^+/H_{2(g)}}$



☐ Application à la corrosion humide

♡ La corrosion est l'attaque d'un métal M par un agent oxydant.

NB : l'oxyde formé peut dans certains cas protéger le métal contre l'oxydation : c'est le cas de l'alumine $\mathrm{Al_2O_3}$ pour l'aluminium.

Exemples : formation de rouille sur du fer, de vert-de-gris sur du cuivre (sur la Statue de la Liberté)...

♡ En solution aqueuse, les agents oxydants sont $\mathrm{O_{2(g)}}$ dissous et $\mathrm{H^+_{(aq)}}$.

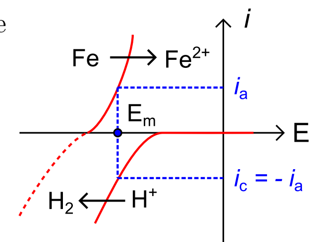
NB : dans l'air, $\mathrm{O_{2(g)}}$ peut aussi jouer le rôle d'oxydant.

- **Corrosion uniforme** : la pièce métallique est attaquée de manière uniforme sur toute sa surface.

♡ $i_c = -i_a$ $\quad$ = loi des nœuds

Le potentiel commun aux couples est appelé **potentiel mixte** $\mathrm{E_m}$ (ou potentiel de corrosion).

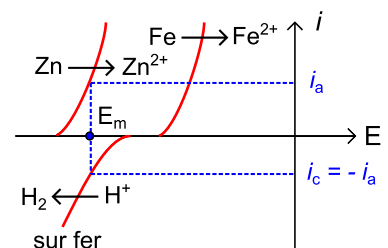
Propriété : électrons directement échangés entre le métal et l'oxydant.



- **Corrosion différentielle** : la pièce est constituée de deux métaux différents, seul l'un des métaux est oxydé, l'autre sert d'électrode.

Propriété : des électrons circulent entre les deux métaux.

Exemple : l'électrode de zinc est oxydée mais pas l'électrode de fer.



- **Protection contre la corrosion**
  - par revêtement non métallique (peinture, film plastique...) ou métallique (chromage, électrozingage...) ;
  - par anode sacrificielle : on utilise la corrosion différentielle en mettant le métal à protéger en contact avec un autre métal (ex : protection du fer ou de l'acier par une anode en zinc) ;
  - par protection cathodique : un générateur impose un potentiel $\mathrm{E < E_{éq}}$ au métal, tel qu'il ne puisse jouer le rôle d'anode.

Électrochimie

2 Énergie électrique et énergie chimique

L'essentiel du cours

☐ Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : piles

Dans une pile électrochimique, on sépare spatialement deux couples redox de manière à pouvoir utiliser les électrons échangés dans un circuit électrique.

Méthode : comment schématiser une pile électrochimique ?

① Déterminer la réaction redox entre les deux couples en utilisant la règle du gamma ;

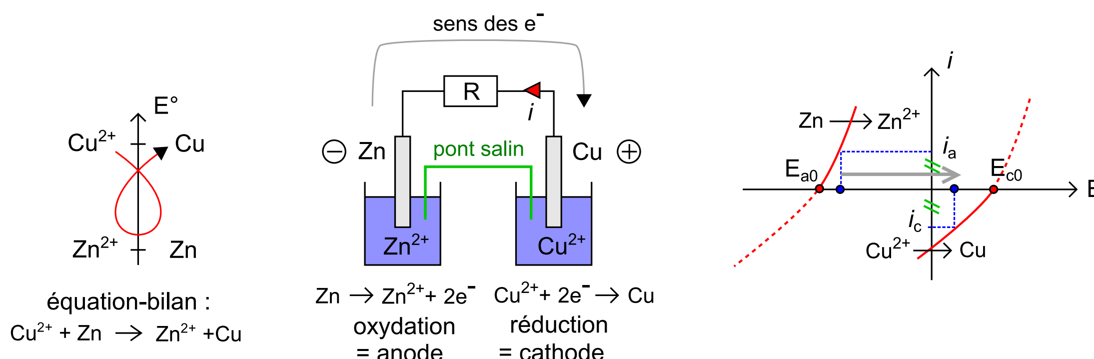
② écrire les demi-équations redox ayant lieu à chaque électrode, nommer l'anode et la cathode ;

③ en déduire le sens de circulation des électrons, donc le sens de la flèche intensité, donc les polarités de la pile.

Rappels importants :

- anode = électrode où a lieu l'oxydation, cathode = électrode où a lieu la réduction (par définition) ;
- les électrons circulent en sens inverse de la flèche intensité i (lorsque $i > 0$) ;
- la flèche intensité va du pôle + vers le pôle − à l'extérieur du générateur (la pile ici).

Exemple : pile Daniell (1836)



⚠ Malgré ce que pourrait laisser penser l'équation-bilan, Cu^{2+} et $Zn_{(s)}$ ne sont à aucun moment en contact.

NB : chaque solution aqueuse ne contient pas que des ions Cu^{2+} ou Zn^{2+} : d'autres ions assurent l'électroneutralité.

Le circuit électrique est fermé grâce à un **pont salin** dans lequel des ions circulent (ex : (K^+, OH^-)).

Méthode : comment utiliser les courbes intensité-potentiel dans le cas d'une pile ?

① Tracer les portions utiles pour chacun des couples = portion anodique pour le couple à l'anode et portion cathodique pour le couple à la cathode ;

② lire la valeur de la tension à vide $e_0 = E_{c0} - E_{a0}$ de la pile (tension lorsque $i = 0$) ;

③ placer l'intensité i en utilisant le fait que

♡ $|i_c| = i_a = i$

④ en déduire les potentiels E_a et E_c de l'anode et de la cathode donc la tension $e = E_c - E_a$ de la pile lorsqu'elle débite un courant.

Lorsque le pile fonctionne, $e = E_c - E_a < e_0$ tension à vide

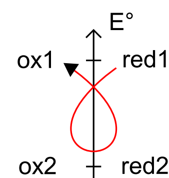
NB : dans la pratique, on a intérêt, pour obtenir de grandes tensions à vide, à associer un oxydant et une espèce ayant un fort pouvoir réducteur : c'est le cas des éléments de la famille des alcalins, situés dans la 1re colonne de la classification, soit le lithium Li (utilisé dans beaucoup de batteries), le soldium Na, le potassium K... On parle alors de **pile alcaline**.

Propriété : $-\Delta_r G°(T) = n\mathcal{F}e_0$ n nombre d'électrons échangés et $\mathcal{F}$ constante de Faraday

NB : par définition, $\mathcal{F}$ est la charge électrique portée par une mole de charges élémentaires, soit $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e = 96\,500$ C.mol^{-1}

 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

♡ Pour réaliser une réaction redox dans le sens inverse de celui prévu par la thermodynamique, il faut fournir de l'énergie électrique. La réaction redox est dite forcée.



L'énergie électrique est fournie par un générateur.

NB : dans une pile, la réaction redox est **spontanée**.

Méthode : comment schématiser une réaction redox forcée avec un générateur ?

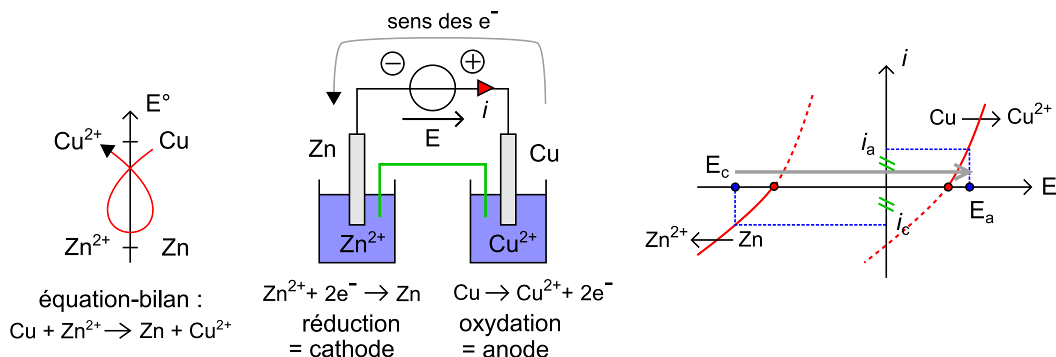
① Déterminer dans quel sens la réaction forcée a lieu en utilisant la règle du gamma inversé ;

② écrire les demi-équations redox ayant lieu à chaque électrode, nommer l'anode et la cathode ;

③ en déduire le sens de circulation des électrons, donc le sens de la flèche intensité, donc les polarités du générateur.

- **Cas de l'accumulateur** = pile ou batterie en charge

Exemple : charge de la pile DANIELL

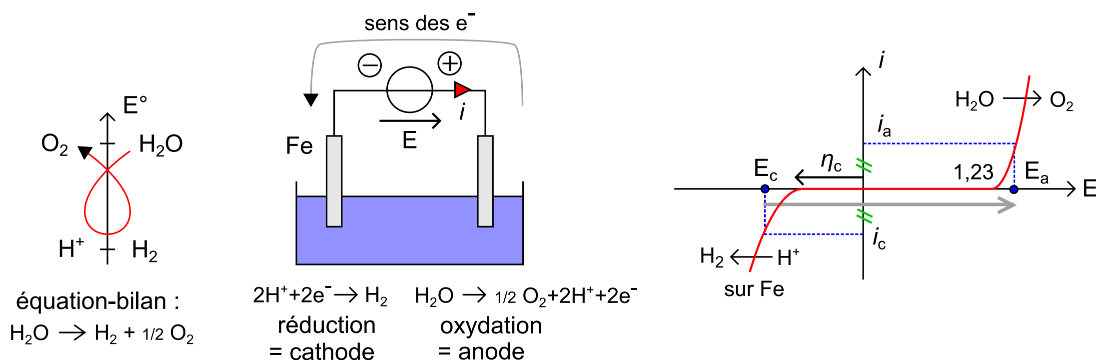


⚠ Par rapport à la pile en mode générateur, les polarités de l'anode et de la cathode sont inversées.

La réaction rédox est possible si la fém du générateur vérifie $e = E_a - E_c > e_0$ tension à vide.

- **Cas de l'électrolyse**

Exemple : électrolyse de l'eau (en milieu acide)



⚠ On a tenu compte de la surtension cathodique η_c pour le couple H^+/H_2 sur l'électrode de fer.

La réaction d'électrolyse est possible si la fém du générateur vérifie $e = E_a - E_c > 1,23 + |\eta_c| = 1,23 - \eta_c$

Applications de l'électrolyse :

- en métallurgie, phase finale d'obtention d'un métal par électrolyse d'une solution contenant le métal sous forme ionique (préparation industrielle du zinc, de l'aluminium...),

NB : le métal qui se dépose sur une électrode est ensuite extrait par pelage.

- procédé d'obtention du dihydrogène $H_{2(g)}$ par électrolyse d'une solution aqueuse (H_2est utilisé dans une pile à combustible par exemple).